

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

SILENTUS, P.

Appl. No. 09/266,936

Filed: March 12, 1999

For: Novel Filler and Pigment

Art Unit: 1773

Examiner: Kruer, K.

Atty. Docket: 1562.0110000/MAC

#9

**Claim For Priority Under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) In Utility
Application**

RECEIVED

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

APR 27 2001

TC 1700

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) is hereby claimed to the following priority document, filed in a foreign country within twelve (12) months prior to the filing of the above-referenced United States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No.	Filing Date
Finland	980566	March 13, 1998

A certified copy of each listed priority document is submitted herewith. Prompt acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

STERNE, KESSLER, GOLDSTEIN & FOX P.L.L.C.

Michele A. Cimbala

Michele A. Cimbala
Attorney for Applicants
Registration No. 33,851

Date: April 25, 2001
1100 New York Avenue, N.W.
Suite 600
Washington, D.C. 20005-3934
(202) 371-2600

P:\USERS\EAKEANE\BIO\1562\0110000\119.priority
SKGF Rev. 1/26/01 mac

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki 09.02.99



ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

Hakija
Applicant

METSÄ-SERLA OYJ
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

980566

Tekemispäivä
Filing date

13.03.98

Kansainvälinen luokka
International class

D 21H

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Uusi täyteaine ja pigmentti"

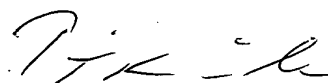
RECEIVED

APR 27 2001

TC 1700

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.


Pirjo Kaila
Tutkimussihteeri

Maksu 255,- mk
Fee 255,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A
Address: P.O.Box 1160
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204
Telefax: + 358 9 6939 5204

Uusi täyteaine ja pigmentti

Esillä oleva keksintö koskee uutta täyteainetta ja pigmenttiä, jota voidaan käyttää paperin, kartongin, muovien, maalien, pastojen tai sentapaisten tuotteiden valmistuksessa. Etenkin keksintö koskee kalsiumoksalaatin käyttöä täyteaineena ja pigmenttinä.

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 11 johdannon mukaista kuitupitoista materiaa-
lirainaa, patenttivaatimuksen 15 mukaista menetelmää paperin, kartongin ja sentapaisten
selluloosapitoisen materiaalin päällystämiseksi sekä patenttivaatimuksen 19 johdannon
mukaista päällystysseosta.

Tänä päivänä asiakkaat ja lainsäädännölliset toimenpiteet määräävät yhä enemmän paperi-
tuotteiden kehityssuunnan. Painopaperin ostajat haluavat säästää postituskuluissa ja pie-
nentää syntyvän jätteen määrää. Pakkauksille on myös määrätty jätemaksuja, joiden suu-
ruus vaihtelee tuotteen painon mukaan. Yleisesti ottaen paperituotteiden hintaan näyttää
tulevan ylimääräisenä kustannusrasitteena energia- ja haittaveroja. Näiden syiden takia
paperin ostajat haluavat neliömassaltaan alhaisempia paperituotteita, jotka silti täyttävät
korkeat laatuvaatimukset. Toisaalta, jotta paperipohjainen viestintä voisi säilyttää kilpailu-
kykynsä sähköisen viestinnän rinnalla, paperituotteiden painojäljen edellytetään jopa edel-
leen paranevan.

Mainitut yleiset kehityssuunnat asettavat paperin raaka-aineille ja valmistusprosesseille
erittäin korkeat vaatimukset. Vaatimusten täyttämiseksi paperin raaka-aineita ja niiden
valmistusprosesseja on pyritty kehittämään viime aikoina hyvin voimakkaasti. Korkea-
laatuinen paperi pyritäänkin valmistamaan entistä pienemmällä raaka-ainemäärällä. Kun
paperin neliömassaa pienennetään, paperin opasiteetti tulee kriittiseksi ominaisuudeksi.
Opasiteettia voidaan kasvattaa nostamalla paperin täyteaine-pitoisuutta. Tämä kuitenkin
yleensä heikentää paperin lujuutta ja siksi paperin rakennetta pyritään muuttamaan siten,
että tärkeät tuote-ominaisuudet säilyvät samanaikaisesti hyvinä. Eräs lisäongelma, joka
liittyy täyteaine- ja pigmenttimäärien kasvattamiseen paperi- ja kartongituotteissa, on
jäännöstuhkan määrän lisääntyminen, mikä vaikeuttaa kierrätyskuitujen hyödyntämistä

esim. energiantuotannossa tai vastaavasti niiden tuhoamista polttamalla. Lisäksi paperin- ja kartonginvalmistuksen nykyisillä mineraalipohjaisilla täyteaineilla ja pigmenteillä on suuri kuluttavuus. Tämä lyhentää viirojen käyttöikää.

- 5 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen ratkaisu paperien ja kartonkien päällystämiseksi sekä paperien, kartonkien, muovien, maalien ja erilaisten pastojen ja dispersioiden, etenkin polymeeridisersioiden täyttämiseksi. Erityisesti keksinnön tarkoituksena on saada aikaan paperien ja kartonkien pigmentti ja täyteaine, jolla neliömassaa voidaan alentaa ilman, että
- 10 paperin optiset ominaisuudet, etenkin opasiteetti, kärsivät. Keksinnön mukaan pyritään edelleen saamaan aikaan uudenlaiset paperi- ja kartonkituotteet, joilla on pienemmät tuhkapitoisuudet ja parannettu lämmön/palonkesto.

- 15 Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että täyteaineena ja pigmenttinä käytetään kalsiumoksalaattia, CaC_2O_4 . Kalsiumoksalaatti on veteen käytännöllisesti liukenematon neutraaleissa ja emäksisissä olosuhteissa. Se sopii siksi käytettäväksi paperin- ja kartongin täyteaineena moderneissa paperiprosesseissa siinä, missä kalsiumkarbonaattikin. Lisäksi sillä on hyvät optiset ominaisuudet, jotka mahdollistavat sen käytön pigmenttinä monissa tuotteissa. Koska sen kuluttavuus on pieni, sitä voidaan edelleen käyttää esim. hammastahnois-
- 20 sa ja vastaavissa pastoissa, joissa täyteaineelta edellytetään mahdollisimman vähäistä hankausvaikutusta.

- Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle käytölle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

- 25 Keksinnön mukaiselle materiaalirainalle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 11 tunnusmerkkiosassa.

- 30 Keksinnön mukaiselle menetelmälle materiaalirainojen päällystämiseksi on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 15 tunnusmerkkiosassa, ja keksinnön mukaiselle päällystysseokselle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 19 tunnusmerkkiosassa.

Esillä olevan keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä, kuten edellä todettiin, kalsiumoksalaatin optinen teho on erittäin hyvä. Tällä pigmentillä päällystetylle paperille saadaan hyvä opasiteetti ja neliömassaa voidaan alentaa. Toisaalta pigmentin tiheys on normaalia pienempi, mikä osaltaan auttaa neliömassan alentamisessa. Keksinnön mukaisella ratkaisulla riittävä opasiteetti saadaan siksi käyttämällä vähemmän täyteainetta, jolloin saadaan paperille myös parempi lujuus. Käyttämällä kalsiumoksalaattia paperin pigmenttinä ja/tai täyteaineena saadaan siten tuloksena kevyempi paperi, jolla on erinomaiset optiset ominaisuudet.

- 10 Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selostuksen ja muutaman sovellutusesimerkin avulla.

Oheen liitettyssä kuviossa 1 on esitetty elektronimikroskooppikuva kalsiumoksalaattikiteistä ja kuviossa 2 on esitetty jauhetun kalsiumoksalaatin partikkelikokojakauma.

15

Kalsiumoksalaatin kaava on



20

Se esiintyy tavallisesti kidevedellisessä muodossa, jonka bruttokaava on



jolloin n on tavallisesti 1 tai 2, yleensä 1 (monohydraatti).

25

Luonnossa sitä tavataan monissa kasvisoluissa ja mm. virtsa- ja munuaiskivissä. Puhtaana aineena se yleensä luokitellaan laboratoriokemikaaliksi ja sitä on käytetty analyttisiin tarkoituksiin kalsiumin määrittämiseen. Yleisesti oksalaateilla on todettu olevan voiteleva vaikutus metallin pinnoitteena (Encyclopedia of Chemical Technology, third edition, Kirk Othmer, Vol. 16, s. 630, John Wiley & Sons, New York). Oksaalihapolle puolestaan löytyy käyttöjä, kuten metallien käsittely, puhdistus ja pinnoitus. Myös tekstiilien puhdistus, ja erilaisten kohteiden värjäys. Mitään mainintaa siitä, että kalsiumoksalaattia voitaisiin

30

käyttää täyteaineena tai pigmenttinä ei löydy kirjallisuudesta.

Esillä olevassa keksinnössä hyödynnetään sitä havaintoa, että kalsiumoksalaatin valonsirontakerroin on päällystekerroksessa erittäin suuri (luokkaa 250 - 500 m²/kg kerroksen rakenteen mukaan). Olemme todenneet, että pigmenttien pakkautuminen on optisten ominaisuuksien kannalta hyvin optimaalista. Toisin sanoen, huolimatta aivan tavallista luokkaa olevasta taitekertoimesta, pigmentillä saadaan erittäin suuri valonsirontakerroin ja siten suuri opasiteettipotentiaali. Valonsirontakertoimen arvo on erittäin suuri verrattuna jopa taitekertoimeltaan erittäin suureen titaanidioksidiin, jolla pigmenttikerros-menetelmällä mitattu valonsirontakerroin on luokkaa 160 m²/kg. Optisen tehon kannalta partikkelien pakkautuminen ja edelleen päällysteen rakenne on erittäin keskeistä.

Kokeissamme olemme edelleen voineet todeta, että Ca-oksalaatilla on erittäin pieni kuluttavuus verrattuna nykyisiin pigmentteihin, eli sen lisääminen paperin päällystysseokseen tavanomaisten pigmenttien tilalle vähentää viiran kulumista.

Kalsiumoksalaatti on varsin niukkaliukoinen veteen. Monohydraatista liukenee veteen 13 °C:ssa vain 0,0067 g/l ja 95 °C:ssakin vain 0,014 g/l, mikä on yhtä paljon kuin kalsiittimuodossa olevasta kalsiumkarbonaatista liukenee huoneenlämpötilassa. Dihydraatista liukenee vielä vähemmän. Kipsin liukenevuus on lähes 500-kertainen kalsiumoksalaattiin verrattuna. Korvaamalla osa perinteisistä täyteaineesta ja pigmenteistä kalsiumoksalaatilla paperitehtaan liukenevien häiriöaineiden määriä voidaan oleellisesti vähentää.

Kalsiumoksalaatin monohydraatti hajoaa termisesti kolmessa vaiheessa, jolloin se ensin luovuttaa höyrystyvää (kide)vettä, minkä jälkeen siitä poistuu hiilimonoksidia ja sitten hiilidioksidia, jolloin lopuksi saadaan kalsiumoksidia. Termisen hajoamisen seurauksena kalsiumoksalaatin paino vähenee yli 80 %:lla. Tästä syystä voidaan paperin ja kartongin tuhkan määrää selvästi vähentää korvaamalla kaoliini, kipsi tai kalsiumkarbonaatti osittain tai kokonaan kalsiumoksalaatilla. On syytä todeta, että sekä vesi että hiilimonoksidi ja hiilidioksidi kykenevät syrjäyttämään ilmaa ja happea ja palamattomina kaasuina etenkin vesi ja hiilidioksidi lisäävät selvästi paperin tai kartongin lämmön- ja palonkestoa. Keksinnön avulla on siten mahdollista tuottaa oleellisesti palonkestävä materiaaliraina.

Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan saadaan aikaan puupitoinen tai puuvapaa pohjapaperi, jota voidaan käyttää liekinkestävissä tapeteissa. Tunnetusti tapettipaperi on palamatonta, jos siinä on esim. 15 % tai vähemmän elävää kuitua ja loppu esim. kiveä (eli mineraalista täyteainetta/pigmenttiä), joka on vaikeasti palavaa. Keksinnön mukaan voidaan tehokkaasti hyödyntää kalsiumoksalaatin kykyä vapauttaa happea syrjäyttäviä kaasuja ja näin ollen käyttää kalsiumoksalaattia aktiivisena palonestoaineena. Yli 85 % kalsiumoksalaattia (kuivapainosta) sisältävät tapettipaperit ovat ainakin oleellisesti palamattomia ja ne täyttänevät myös EU:n tulevan SBI-normin, jonka mukaan testikappaleen on kestävä 70 cm:n propaaniliikkiä, jonka teho on 40 kW/m².

Täyteaineena kalsiumoksalaatin käyttömäärät ovat noin 0,1 - 90 %, edullisesti noin 1 - 80 % kuiva-aineesta ja päällysteenä sitä voidaan applikoida noin 1 - 100 g/m²/rainan sivu. Edullisesti kalsiumoksalaatin osuus pigmenttien ja täyteaineiden kokonaismäärästä on noin 10 - 95 %.

Kalsiumoksalaatti voidaan valmistaa saostamalla oksalaattiliuoksista kalsiumsuoloilla. Se on myös kaupallisesti saatavilla.

Saostetulla kalsiumoksalaatin monohydraatilla on sinänsä varsin jyrkkä partikkelikokojakauma, jota voidaan edelleen parantaa jauhamalla. Saostetun tuotteen keskimääräinen partikkelikoko on noin 3 µm, kun taas jauhetun kalsiumoksalaatin mediaanikoko on noin 1,2 µm. Jauhetun kalsiumoksalaatin partikkeleista yli 90 % on pienempiä kuin 2,3 µm, mutta vain alle 10 % on pienempiä kuin 0,5 µm. Tämä jyrkkä jakauma antaa hyvät optiset ominaisuudet. Partikkelikokojakaumaa on lähemmin tarkasteltu esimerkissä 1.

Kuviossa 1 on esitetty elektronimikroskooppikuva jauhetuista kalsiumoksalaattikiteistä. Kuvioista näkyy, että kiteet ovat varsin tasakokoisia ja muodoltaan pyöreähköjä.

Täyteainekäyttöön saostettu kalsiumoksalaatti sopii sellaisenaan tai jauhettuna.

Kalsiumoksalaatin käyttöä täyteaineena ja pigmenttinä kuvataan seuraavassa lähinnä selluloosapitoisten tuotteiden valmistuksen yhteydessä. Huomautettakoon kuitenkin, että samo-

ja etuja ja ominaispiirteitä, jotka liittyvät näihin sovelluksiin voidaan tehokkaasti hyödyntää monilla muillakin teollisuuden aloilla. Täyteainesovelluksia kalsiumoksalaatille löytyy mm. muovi- ja maaliteollisuudesta, sekä pastojen ja polymeeridisersioiden tuotannossa. Voidaan myös ajatella kalsiumoksalaatin käyttöä kosmeettisissa valmisteissa, lääkevalmis-

“Selluloosapitoisella materiaalilla” tarkoitetaan paperia tai kartonkia tai vastaavaa selluloosaa sisältävää materiaalia, joka on peräisin lignoselluloosapitoisesta raaka-aineesta, etenkin puusta tai yksi- tai monivuotisista kasveista. Kyseinen materiaali voi olla puupitoinen tai puuvapaa ja se voidaan valmistaa mekaanisesta, puolimekaanisesta (kemimekaanisesta) tai kemiallisesta sellusta. Sellu ja mekaaninen massa voivat olla valkaistua tai valkaiseamatonta. Materiaaliin voi myös sisältyä kierrätyskuituja, etenkin kierrätyspaperia tai kierrätyskartonkia. Materiaalirainan paksuus vaihtelee tyypillisesti välillä 35 - 500 g/m².

Kalsiumoksalaattia käytetään selluloosapitoisen aineen täyteaineena sinänsä tunnetulla tavalla. Niinpä mekaanisesta tai kemiallisesta massasta tai niiden seoksesta muodostetaan sulppu liettämällä massa veteen. Siihen lisätään haluttu määrä täyteainetta, tavallisesti 0,1 - 90 %, edullisesti noin 1 - 70 %, valmistettavan rainan kokonaispainosta, eli noin 1 - 90 % kuiva-aineesta, jolloin sulpun kuiva-ainepitoisuudeksi yleensä tulee noin 0,1 - 5 %. Sulpun vesifaasina käytetään esimerkiksi paperikoneen kiertoveden kirkasta suodosta. Massan annostelu-pH asetetaan neutraaliksi tai lievästi emäksiseksi. Tyypillisesti pH on noin 6,5 - 8. Konemassan pH voi olla annostelu-pH:ta hieman korkeampi, tyypillisesti noin 6,8 - 8,5. Tarvittaessa sulpun pH:n asettamiseen ja pH:n säätämiseen paperinvalmistuksen aikana käytetään sopivaa emästä tai happoa. Emäksinä käytetään erityisen edullisesti alkalimetallin bikarbonaattia tai -karbonaattia, alkalimetallihydroksidia. Happoina käytetään mineraalihappoa tai hapanta suolaa. Sopivimmiksi hapoiksi katsotaan rikkihappo ja sen happamat suolat, kuten aluna, ja sopivammiksi emäksiksi natriumbikarbonaatti. Kuitusulpusta valmistetaan paperikoneella paperiraina sinänsä tunnetulla tavalla.

Kalsiumoksalaatista voidaan formuloida sopivia päällystysseoksia. Esillä olevassa keksinnössä tarkoitetaan "päällystysseoksella" paperin tai kartongin päällystykseen tai pinnoi-

tukseen tarkoitettua koostumusta, joka sisältää vettä ja sinänsä tunnettuja komponentteja, kuten pigmenttejä, sideainetta sekä viskositeettia säätevää ainetta (paksuntajaa). Pigmentistä ainakin osa, esim. 0,1 - 90 % on kalsiumoksalaattia. Se voi muodostaa koko pigmenttikomponentin, mutta haluttaessa päällystysseoksessa on jokin toinen pigmentti.

- 5 Esimerkkeinä näistä toisista perinteisistä pigmenteistä voidaan mainita kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti, alumiinisilikaatti, kaoliini (kidevedellinen alumiinisilikaatti), alumiinihydroksidi, magnesiumsilikaatti, talkki (kidevedellinen magnesiumsilikaatti), titaanidioksidi, bariumsulfaatti ja piidioksidi sekä näiden seokset. Myös synteettiset pigmentit saattavat tulla kyseeseen. Edellä mainituista pigmenteistä pääpigmenttejä voivat
- 10 olla kalsiumoksalaatti, kaoliini ja/tai kalsiumkarbonaatti, jolloin niiden yhteismäärä on yli 50 % päällystysseoksen kuiva-aineesta. Voidaan myös käyttää kalsiumoksalaattia lisäpigmenttinä kalsinoidun kaoliinin, titaanidioksidin, saostetun karbonaatin, satiinivalikoisen, alumiinihydroksidin, natrium silikoaluminaatin ja muovipigmenttien lailla ja näiden tilalla tai niiden kanssa, jolloin lisäpigmentin määrä on alle 25 % seoksen kuiva-
- 15 aineesta. Erikoispigmenteistä voidaan vielä mainita erikoislaatuiset kaoliinit ja kalsiumkarbonaatit sekä bariumsulfaatti ja sinkkioksidi.

- Sideaineina keksinnön mukaisissa päällystyskoostumuksissa voidaan käyttää mitä tahansa tunnettuja sideaineita, joita yleisesti käytetään paperinvalmistuksessa. Yksittäisten sideain
- 20 neiden ohella voidaan myös käyttää sideaineseoksia. Esimerkkeinä tyypillisistä sideaineista voidaan mainita synteettiset lateksit, jotka muodostuvat etyleenisesti tyydyttämättömien yhdisteiden polymeereistä tai kopolymeereistä, esim. butadieeni-styreeni -tyyppiset kopolymeerit, joissa vielä mahdollisesti on karboksyyli ryhmän sisältävä komonomeeri, kuten akryylihap
- 25 po, itakonihapo tai maleiinihapo, sekä polyvinyyliasetatti, jossa on karboksyyli ryhmiä sisältäviä komonomeerejä. Edellä mainittujen aineiden kanssa voidaan sideaineina edelleen käyttää esim. vesiliukoisia polymeereja, tärkkelystä, CMC:tä, hydroksietyyliselluloosaa ja polyvinyylialkoholia.

- Päällystysseoksessa voidaan vielä käyttää tavanomaisia lisä- ja apuaineita, kuten dispergointiaineita (esim. polyakryylihapon natriumsuola), seoksen viskositeettiin ja vesiretentioon vaikuttavia aineita (esim. CMC, hydroksietyyliselluloosa, polyakrylaatit, alginaatit, bentsoaatti) ns. voiteluaineet, vedenkestävyyden parantamiseksi käytetyt kovettimet, opti-
- 30

set apuaineet, vaahdonestoaineet, pH:n säätöaineet ja pilaantumisen estoaineet. Voiteluaineista voidaan mainita sulfonoidut öljyt, esterit, aminit, kalsium- tai ammoniumstearaatit, vedenkestävyyden parantajista glyoksaali, optisista apuaineista diaminostilbeeni disulfonihapon johdannaiset, vaahdonestoaineista fosfaattiesterit, silikonit, alkoholit, eetterit, kasviöljyt, pH:n säätöaineista natriumhydroksidi, ammoniakki ja lopuksi pilaantumisen estoaineista formaldehydi, fenoli, kvaternaariset ammoniumsuolat.

Keksinnön mukaisia päällystyspastoja voidaan käyttää sekä nk. esipäällystyspastoina että pintapäällystypastoina. Laskettuna 100 paino-osaa pigmenttiä kohti seos sisältää tyypillisesti noin 0,1 - 10 paino-osaa viskositeetin säätäjää ja 1 - 20 paino-osaa sideainetta.

Esipäällystysseoksen tyypillinen koostumus on seuraava:

	pigmentti/täyteaine (kalsiumoksalaatti mahdollisesti	
15	yhdessä jonkin toisen pigmentin kanssa)	100 paino-osaa
	viskositeetin säätäjä	0,1 - 2,0 paino-osaa
	sideaine	1 - 20 paino-osaa
	lisä- ja apuaineita	0 - 10 paino-osaa
	vesi	lopun

20

Keksinnön mukaisen pintapäällystysseoksen koostumus on esimerkiksi seuraava:

	pigmentti/täyteaine I (kalsiumoksalaatti)	30 - 90 paino-osaa
	mahd. toinen pigmentti/täyteaine II	
25	(esim. hieno kaoliini ja/tai karbonaatti)	10 - 30 paino-osaa
	pigmenttiä yhteensä	100 paino-osaa
	viskositeetin säätäjä	0,1 - 2,0 paino-osaa
	sideaine	1 - 20 paino-osaa
	lisä- ja apuaineita	0 - 10 paino-osaa
30	vesi	lopun

Kaksipuolisen päällysteen määrä on tyypillisesti noin 5 - 100 g /m².

Kalsiumoksalaattipigmenteillä päällystettyjen paperien opasiteetti on yleensä yli 95 % ja niiden ISO-vaaleus saadaan tasolle 92 %.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Valonsirontakertoimet, valonabsorptiokertoimet sekä opasiteetit on määritetty SCAN-P 8:93 -standardin mukaisesti. ISO-vaaleus (R457) puolestaan SCAN-P 3:93 -standardin mukaisesti. Arkkien ne-
liömassat ja paksuudet on määritetty standardien SCAN-P 6:75 ja vastaavasti SCAN-P 7:75 mukaan.

10 Esimerkki 1

Pigmentiksi soveltuvan kalsiumoksalaattituotteen valmistus ja kalsiumoksalaatin hiukkaskoko

Laboratoriolaatuinen kalsiumoksalaatti-monohydraatti-jauhe ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O}$) lietettiin
veteen. Lietettä jauhettiin helmimyllyllä 1 mm lasihelmillä ilman lisäaineita. Vedenpoisto
jauhetusta materiaalista tehtiin keraamisella suotimella ja tuotteen partikkelikokojakauma
määritettiin Coulter LS:llä (ks. kuvio 2). Numeroarvoina hiukkaskokojakautuma oli seuraava:

20 Taulukko 1. Jauhetun kalsiumoksalaatin hiukkaskokojakautuma

% <	10	25	50	75	90
Koko, μm	0,676	0,992	1,491	2,173	2,920

25 Kalsiumoksalaatilla on siten varsin kapea hiukkaskokojakautuma, mikä on edullista optisten ominaisuuksien kannalta.

Tuotteen kiintoainepitoisuus oli 54 p-% ja keskimääräinen partikkelikoko 1,4 μm .

Esimerkki 2**Kalsiumoksalaatin ominaispinnan ja kuluttavuuden määrittäminen**

5 Käytettiin esimerkin 1 mukaista jauhettua lietettä Ca-oksalaatin viirankuluttavuus ja ominaispinta-ala (BET) määrittämiseen.

Näytteen BET-ominaispinta-alaksi saatiin 4,4 m²/g. Kalsiumoksalaatin ominaispinta on samaa luokkaa kuin eräillä PCC-laaduilla.

10 Kalsiumoksalaatin kuluttavuus oli 2,79 g/m². Taulukossa 2 kalsiumoksalaattia on verrattu perinteisiin pigmentteihin.

Taulukko 2. Kuluttavuus

Pigmentti	Kuluttavuus, g/m ²
15 ZnO, punaleima	12,5
ZnO, kultaleima	0,7
CaCO ₃ , HC90	36,2
PCC (skalenoedrinen)	6,0
SPS kaoliini	10,1
20 Talkki	13,0
Kalsiumoksalaatti	2,49

25 Kuten taulukosta selvästi käy ilmi, kalsiumoksalaatti on selvästi parempi kuluttavuuden osalta kuin suurin osa tavanomaisista pigmenteistä.

Esimerkki 3**Päällystekerrosten ja päällystetyn paperin optisten ominaisuuksien määrittäminen**

30 Esimerkin 1 mukaisesta lietteestä määritettiin myös Ca-oksalaatin valonsironta- ja valonabsorptiokertoimet (Y ja R475). Määritykset tehtiin sekä lasilevyiltä että pohjapaperilta. Optisista ominaisuuksista mitattiin S- ja K-arvot sekä opasiteetti-arvot. Arvot mitattiin

kahdella eri aallonpituudella (557 nm ja 457 nm).

Kalsiumoksalaattikalvon ominaisuuksien määrittämiseksi pigmenttiliete levitettiin ensin lasilevyille pastalevittimellä kahdella eri kerrospaksuudella.

5

Lasilevyille tehdyillä kalvoilla R_0 ja R_∞ määritettiin ensin päällystetystä kohdasta. R_∞ mittauksessa taustana käytettiin kartonkia, jolle oli applikoitu Ca-oksalaattiliettä. Kerrospaksuuden määrittämiseksi lasilevyn paksuus mitattiin sekä päällystetystä että päällystämättömästä kohdasta. Neliömassa määritettiin punnitsemalla levyn paino, minkä jälkeen lietekalvo pestiin pois ja levy punnittiin uudelleen.

10

Lasilevyille tehtyjen kalvojen neliömassa-, paksuus- ja optisista mittauksista saadut tulokset on annettu taulukossa 3.

15 **Taulukko 3. Lasilevyille tehtyjen kalsiumoksalaattikalvojen ominaisuudet**

Päällystekerroksen paksuus	95 μm	61 μm
557 nm		
Opasiteetti, %	96,5	96,3
457 nm		
Valonsirontakerroin, m^2/kg	360	430
Valonabsorptiokerroin, m^2/kg	1,27	2,82
Opasiteetti, %	98,4	95,7
ISO-vaaleus, %	91,9	89,2
Neliömassa, g/m^2	39,5	17,4
Paksuus (päällystetty), μm	1076	1041
Paksuus (päällystämätön), μm	981	980

20

25

30

Seuraavaksi lietettä levitettiin mekaanista massaa sisältävälle pohjapaperille, jonka neliömassa oli $47,0 \text{ g}/\text{m}^2$.

Pohjapaperille sekä pohja+pigmenttikalvoille tehtiin vastaavat mittaukset kuin edellä. Koska s- ja k-arvoja voidaan pitää additiivisina ominaisuuksina, on esitetyt tulokset laskettu niin, että pohjan vaikutus arvoihin on vähennetty pohja+pigmenttikalvon antamista tuloksista. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

5

Taulukko 4. Pohjapaperille tehtyjen kalsiumoksalaattikerrosten ominaisuudet

Näyte	Pohjapaperi, paksuus 78 µm	Päällystetty pa- peri, paksuus 92 µm
557 nm		
Opasiteetti, %	86,2	93,4
457 nm		
Valonsirontakerroin, m ² /kg	55,7	232
Valonabsorptiokerroin, m ² /kg	2,19	0,46
Opasiteetti, %	88,8	96,2
ISO-vaaleus, %	75,6	82,2
Neliömassa, g/m ²	47,0	13,2

10

15

20

25

Yhteenvetona edellä esitetyistä tuloksista voidaan todeta, että kalsiumoksalaatin valonsirontakerroin on erittäin suuri ja päällystekerroksesta mitattuna se on tasoa 250 - 500 m²/kg partikkelikoon ja kokojakauman mukaan. Suuri arvo viittaa siihen, että pigmenttien pakkautuminen on optisten ominaisuuksien kannalta hyvin optimaalista. Toisin sanoen, huolimatta aivan tavallista luokkaa olevasta taitekertoimesta (noin 1,5 - 1,6), pigmentillä saadaan erittäin suuri valonsirontakerroin ja siten suuri opasiteettipotentiaali. Optisen tehon kannalta partikkelien pakkautuminen ja edelleen päällysteen rakenne on erittäin keskeistä.

Patenttivaatimukset:

1. Kalsiumoksalaatin käyttö täyteaineena tai pigmenttinä.
- 5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että kalsiumoksalaattia käytetään täyteaineena tai pigmenttinä paperin- tai kartonginvalmistuksessa, muoveissa, maaleissa tai polymeeridispersioissa.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että käytetään 0,1 - 90 % kalsiumoksalaattia kuiva-aineesta.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että käytetään kalsiumoksalaattia, jolla on kapea partikkelikokojakauma.
- 15 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että käytetään saostettua kalsiumoksalaattia, joka on jauhettu sopivaan partikkelikokoon.
- 20 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että käytetään kalsiumoksalaatin monohydraattia.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että kalsiumoksalaattia lisätään paperiin, kartonkiin, muoviin, maaliin, pastoihin tai polymeeridispersioon täyteaineeksi neutraaleissa tai emäksisissä olosuhteissa.
- 25 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että käytetään kalsiumoksalaattia sellaisenaan tai yhdessä ainakin jonkin toisen pigmentin tai täyteaineen kanssa.
- 30 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että kalsiumoksalaatin osuus pigmenttien tai täyteaineiden kokonaismäärästä on 1 - 100 %, edullisesti noin 10 - 95 %.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että toisena pigmenttinä tai täyteaineena käytetään kalsiumkarbonaattia, kalsiumsulfaattia, alumiinisilikaattia, kaoliinia tai alumiinihydroksidia, magnesiumsilikaattia, talkkia, titaanidioksidia, piidioksidia ja/tai bariumsulfaattia tai näiden seosta.

5

11. Kuitupitoinen materiaaliraina, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kokonaispainostaan 0,1 - 90 %, edullisesti noin 1 - 70 %, kalsiumoksalaattia.

10

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen materiaaliraina, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 1 - 90 % kuiva-aineesta kalsiumoksalaattia täyteaineena.

15

13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen materiaaliraina, t u n n e t t u siitä, että se käsittää päällystetyn selluloosapohjaisen materiaalirainan, jonka ainakin toisessa pinnassa on kalsiumoksalaattipitoinen päällystyskerros.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen materiaaliraina, t u n n e t t u siitä, että se sisältää toisen pinnan päällystyskerroksessa ainakin 1 - 100 g kalsiumoksalaattia/m².

20

15. Jonkin patenttivaatimuksen 11 - 14 mukainen materiaaliraina, t u n n e t t u siitä, että se on olennaisesti palonkestävä.

16. Menetelmä selluloosapitoisen materiaalirainan päällystämiseksi, jonka menetelmän mukaan

25

- materiaalirainan pinnalle levitetään pigmenttipitoinen päällystysseos, joka kuivataan päällystetyn rainan muodostamiseksi

t u n n e t t u siitä, että

- käytetään päällystysseosta, joka pigmenttinä sisältää kalsiumoksalaattia.

30

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystys suoritetaan filminsiirtomenetelmällä, teräpäällystyksellä ja ilmaharjapäällystyksellä.

18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mate-

riaalirainan ainakin toiselle pinnalle levitetään päällystysseosta 1 - 100 g/m², josta kalsiumoksalaatin osuus on 1 - 100 %, edullisesti noin 10 - 95 %.

19. Päällystysseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

- 5
- 100 paino-osaa ainakin yhtä pigmenttiä,
 - 0,1 - 50 paino-osaa ainakin yhtä sideainetta ja
 - 0 - 10 paino-osaa muita sinänsä tunnettuja lisäaineita,

t u n n e t t u siitä, että pigmentti on kalsiumoksalaattia

10 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen päällystysseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pigmenttinä puhdasta kalsiumoksalaattia tai kalsiumoksalaatin lisäksi kalsiumkarbonaattia, kalsiumsulfaattia, alumiinisilikaattia, kaoliinia tai alumiinihydroksidia, magnesiumsilikaattia, talkkia, titaanidioksidia, piidioksidia ja/tai bariumsulfaattia tai näiden seosta.

15 21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen päällystysseos, t u n n e t t u siitä, että kalsiumoksalaatin määrä seoksen kokonaispigmenttimäärästä on 1 - 100 %, edullisesti noin 10 - 95 %.

(57) Tiivistelmä

2 3

Keksintö koskee kalsiumoksalaatin käyttö täyteaineena tai pigmenttinä. Etenkin keksinnössä kuvataan kalsiumoksalaatin käyttö paperin tai kartongin, muovin, maalin ja polymeridispersioiden täyteaineena tai pigmenttinä.

5

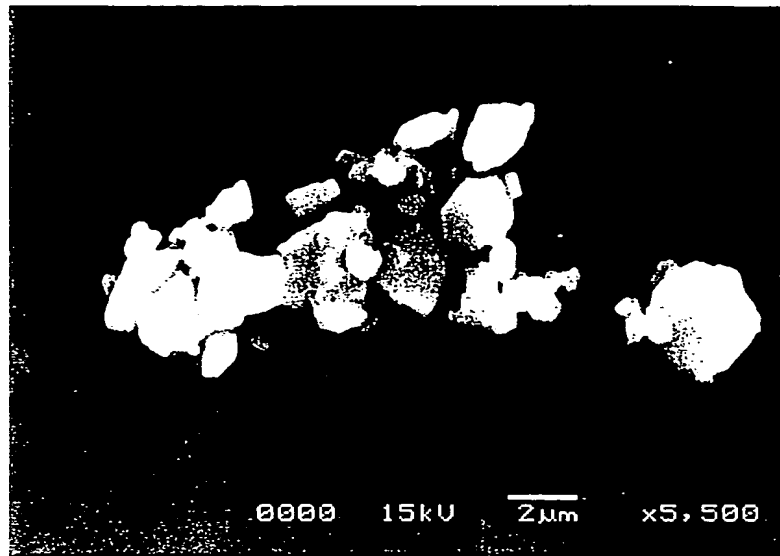


Fig. 1

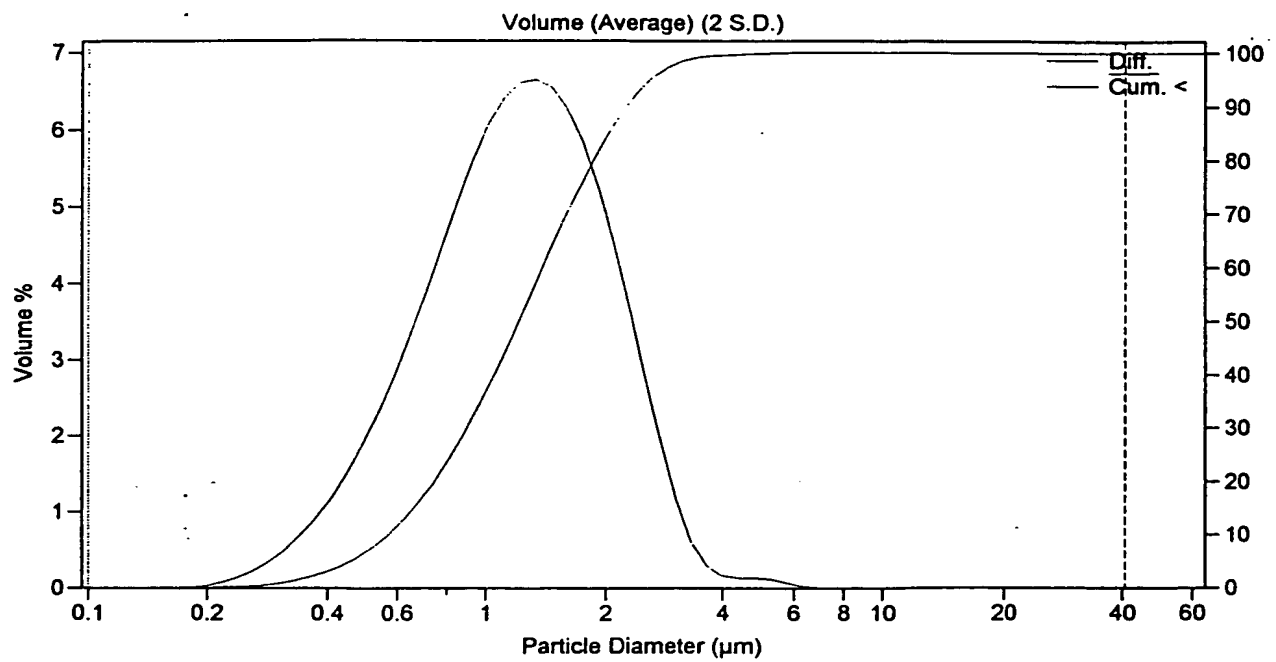


Fig. 2